

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. März 2002 (28.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/24820 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09D (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/11034 (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum: 25. September 2001 (25.09.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 100 47 686.4 25. September 2000 (25.09.2000) DE  
101 46 446.0 20. September 2001 (20.09.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CHEMTEALL GMBH [DE/DE]; Trakehner Str. 1, 60487 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAURUS, Norbert [DE/DE]; Kurt-Schumacher-Str. 37, 63225 Langen (DE).

(74) Anwälte: UPPENA, Franz usw.; Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patente, Marken & Lizenzen, 53839 Troisdorf (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR COATING METALLIC SURFACES AND USE OF SUBSTRATES COATED IN SUCH A WAY OR COATINGS PRODUCED IN SUCH A WAY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG VON METALLISCHEN OBERFLÄCHEN UND VERWENDUNG DER DERART BESCHICHTETEN SUBSTRATE BZW. DER DERART HERGESTELLTEN BESCHICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for coating metallic surfaces by wetting one such surface with an aqueous dispersion containing, in addition to water, at least one UV-cross-linkable, water-soluble and/or water-dispersible resin, at least one wax as a deforming additive, at least one photoinitiator and at least one corrosion inhibitor. The coating is dried and hardened after being formed on the metallic surface. The invention is characterised in that the coating that is formed is up to 10 µm thick when hard, and in that during a condensation water test according to DIN 50017 KFW carried out directly after over 240 hours, said coating shows no signs of corrosion > 5 % on a test surface having been deformed by a mandrel with a diameter of 3.2 mm to 38 mm during a mandrel bending test according to DIN ISO 6860 without cracking the test surface.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen durch Benetzen dieser Oberfläche mit einer wässrigen Dispersion, die neben Wasser mindestens ein UV-vernetzbares wasserlösliches oder/und wasserdispergierbares Harz, mindestens ein Wachs als Umformadditiv, mindestens einen Photoinitiator und mindestens einen Korrosionsinhibitor enthält, wobei die Beschichtung nach dem Ausbilden auf der metallischen Oberfläche getrocknet und ausgehärtet wird und dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Beschichtung ausgebildet wird, die ausgehärtet eine Schichtdicke bis 10 µm aufweist und die an einer bei einem Dornbiegetest nach DIN ISO 6860 - jedoch ohne die Testfläche anzureißen - mit einem Dorn von 3.2 mm bis 38 mm Durchmesser umgeformten Testfläche keine Korrosionserscheinungen > 5 % bei einem unmittelbar nachfolgenden Kondenswasserprüfklimatest nach DIN 50017 KFW über 240 h ergibt.

WO 02/24820 A2

**Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen und Verwendung  
der derart beschichteten Substrate bzw. der derart hergestellten Beschichtun-  
gen**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen  
5 sowie die Verwendung der derart beschichteten Substrate.

Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen mit einer wässrigen Dis-  
persion, die neben Wasser mindestens ein UV-vernetzbares Harz und mindestens  
einen Photoinitiator enthält, sind grundsätzlich bekannt. Sie werden für die Be-  
schichtung mit UV-Lacken oder ähnlichen UV-härtenden organischen Beschichtun-  
10 gen eingesetzt. Derartige Verfahren sind üblicherweise für die Beschichtung von  
Fußbodenbelägen, Holzelementen, Korkelementen, Kunststoffteilen, Papier, Folien  
oder Verpackungen vorgesehen, aber nicht für die schnelle und korrosionsbeständige  
Beschichtung z.B. von bandförmigem metallischen Material bei Geschwindigkeiten  
15 von 10 bis 250 m/min geeignet. Es ist bekannt, daß die UV-Härtung grundsätzlich  
hervorragend geeignet ist, Beschichtungen auf temperaturempfindlichen Substraten  
ohne höheren Temperatureinfluß auszuhärten. Andererseits werden die meisten or-  
ganischen Beschichtungen auf metallischen Substraten wie z.B. Blechen für die Ver-  
arbeitende Industrie mit Lösemittel-haltigen oder mit Wasserlacken beschichtet, die  
thermisch getrocknet, vernetzt oder/und gehärtet werden müssen. Alle diese vorge-  
20 nannten Beschichtungen zeigen heute üblicherweise Schichtdicken im Bereich von  
weit mehr als 20 µm und z.T. deutlich über 100 µm. Die UV-Härtung kann in vielen  
Fällen den Vorteil haben, daß eine korrosionsbeständige, unempfindliche organische  
Beschichtung Lösemittel-frei aufgebracht werden kann.

Nach Kenntnis der Anmelderin wird bisher auf metallischen Bändern noch keine UV-  
25 härtende organische, ausreichend flexible und gleichzeitig ausreichend korrosions-  
beständige Beschichtung aufgebracht. Es besteht Bedarf, wässrige Dispersionen  
vorzuschlagen, die den geänderten Einsatzbedingungen lackartiger Zusammenset-  
zungen Rechnung tragen, die sich bei der schnellen Bandbeschichtung ergeben, und  
die nicht oder weitgehend nicht thermisch, sondern durch aktinische Strahlung ver-

- 2 -

anlaßt aushärten. Im folgenden wird die aktinische Strahlung mit UV-Strahlung und die dadurch veranlaßte Vernetzung mit UV-Härtung bezeichnet.

Daher bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Substraten vorzuschlagen, das auch für die Beschichtung schnell laufender Bänder ge-5

eignet ist, mit dem organische, ausreichend flexible und gleichzeitig ausreichend korrosionsbeständige Beschichtungen aufgebracht werden können. Dieses Verfahren soll für die wirtschaftliche und möglichst umweltfreundliche industrielle Umsetzung geeignet sein.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Beschichtung von

10 metallischen Oberflächen durch Benetzen dieser Oberfläche mit einer wässerigen Dispersion, die neben Wasser mindestens ein UV-vernetzbares wasserlösliches oder/und wasserdispersgierbares Harz, mindestens ein Wachs als Umformadditiv, mindestens einen Photoinitiator und mindestens einen Korrosionsinhibitor enthält, wobei die Beschichtung nach dem Ausbilden auf der metallischen Oberfläche ge-15 trocknet und ausgehärtet wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Beschich-  
tung ausgebildet wird, die ausgehärtet eine Schichtdicke bis 10 µm aufweist und die an einer bei einem Dornbiegetest nach DIN ISO 6860 - jedoch ohne die Testfläche anzureißen - mit einem Dorn von 3,2 mm bis 38 mm Durchmesser umgeformten Testfläche keine Korrosionserscheinungen > 5 Flächen-% bei einem unmittelbar 20 nachfolgenden Kondenswasserprüfklimatest nach DIN 50017 KFW über 240 h er-  
gibt.

Der Begriff Dispersion im Sinne dieser Anmeldung wird als Oberbegriff z.B. von Emulsionen, Mikroemulsionen und Suspensionen verstanden.

Das Umformadditiv, das auch korrosionsinhibierend wirkt, kann gleichzeitig auch der 25 Korrosionsinhibitor sein, so daß nicht unterschiedliche Additive zum Umformen und zur Korrosioninhibition zugegeben werden müssen.

Vorzugsweise wird diese Korrosionsbeständigkeit erreicht, wenn derartig über 1200 h oder besonders bevorzugt über 2400 h getestet wird und dennoch an der umge-  
formten Testfläche keine Korrosionserscheinungen > 5 % erkennbar werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren weist die ausgehärtete Schicht vorzugsweise eine ausreichende Grifffestigkeit auf. Insbesondere kann sie eine Pendelhärte nach Persos im Bereich von 30 bis 550 s aufweisen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kann die Dispersion ein Harz oder ein Gemisch

5 von Harzen ausgewählt aus der Gruppe von Derivaten auf der Basis von Acrylat, Epoxid, Phenol, Polyethylen, Polyurethan, Polyester und Styrol enthalten. Die hier genannten Harze können auf der genannten Basis in der Dispersion einzeln, als Gemisch oder/und chemisch verbunden vorliegen und als Monomer, Oligomer, Polymer, Copolymer oder/und deren Derivate vorliegen, wobei alle Übergänge möglich sind.

10 Der Gehalt an Bindemitteln, also an Harzen bzw. entsprechenden Derivaten beträgt vorzugsweise 18 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 22 bis 75 Gew.-%, insbesondere 25 bis 45 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt. Bei Beschichtungsanlagen, die einen dickeren Naßfilm - etwa im Bereich von 5 bis 15 µm - auf dem Substrat erzeugen, wird eine eher geringe Konzentration an Bindemitteln bevorzugt. Umgekehrt

15 wird bei Beschichtungsanlagen, die einen dünneren Naßfilm - etwa im Bereich von 1,5 bis 8 µm - erzeugen, eher eine hohe Konzentration an Bindemitteln verwendet. Für den Fall der Verwendung eines Reaktivverdünners wird dieser Zusatz als Bindemittelgehalt berücksichtigt.

Ferner kann die Dispersion mindestens einen Photoinitiator ausgewählt aus der

20 Gruppe von Acetophenon, Anthrachinon, Benzoin, Benzophenon, 1-Benzoylcyclohexanol, Phenylketon, Thioxanthon und deren Derivaten bzw. mindestens eine phosphororganische Verbindung wie z.B. ein Acylphosphinoxid enthalten. Vorzugsweise enthält die Dispersion den Photoinitiator mit einem Gehalt von 0,1 bis 7 Gew.-%, besonders bevorzugt mit einem Gehalt von 0,5 bis 5 Gew.-%. Der Photoinitiator wandelt sich bei UV-Bestrahlung in mindestens ein Radikal oder/und Kation um, das die Polymerisation startet bzw. begünstigt.

25 Der Gehalt an Additiven wie z.B. Biozid, Entschäumer, Haftvermittler, Katalysatoren, Korrosionsinhibitoren, Netzmitteln, Pigmenten, Umformadditiven usw. kann 0,1 bis 24 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 12 Gew.-% be-30 tragen. Der Gehalt an Emulgatoren ist, da oft einsatzfertige Dispersionen verwendet

werden, ein Teil der Rohstoffbasis der Bindemittel und ist daher hier im Gehalt der Bindemittel umfaßt. Netzmittel dienen oft auch als Haftvermittler.

Der Gehalt an separat zugesetztem Wasser, das nicht in Form einer Dispersion oder Lösung zugegeben wird, kann 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 18 Gew.-% betragen. Es kann jedoch auch bevorzugt sein, an Stelle dieses Wassers oder eines Teils dieses Wassers Additive oder/und Bindemittel zuzugeben.

Der Gesamtwassergehalt der erfindungsgemäßen Dispersion kann 20 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 85 Gew.-% betragen. Der Gesamtwassergehalt richtet sich wesentlich nach den gewünschten Einsatzbedingungen. Für die schnelle Bandbeschichtung kann beispielsweise ein Gesamtwassergehalt im Bereich von 70 bis 80 Gew.-% besonders von Interesse sein, für die Teilebeschichtung jedoch im Bereich von 85 bis 95 Gew.-%.

Die Dispersion kann mindestens einen Korrosionsinhibitor ausgewählt aus der Gruppe von organischen, anorganischen bzw. metallorganischen Verbindungen, beschichteten oder nicht-beschichteten anorganischen Pigmenten wie z.B. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> oder/und TiO<sub>2</sub>, von Nanopartikeln, von Aluminium-phosphaten, von Antimonverbindungen wie Antimonhydroxid, von Zinkphosphaten, von Zinksalzen der Amino-carboxylate, der 5-Nitro-Isophthalsäure oder Cyansäure, von polymeren Aminosalzen mit Fettsäuren, von TPA-Amin-Komplexen, Phosphate oder/und Karbonate auf Basis von Titan oder Zirkon, von Metallsalzen der Dodecyl-Naphthalinsulfonsäure, von Amino- und Übergangsmetallkomplexen der Toluolpropionsäure, von Silanen und von 2-Mercapto-Benzothiazolyl-Bernsteinsäure bzw. deren Aminosalzen enthalten. Außerdem kann ein Zusatz an leitfähigen Polymeren - insbesondere aus Gründen des Korrosionsschutzes - zugesetzt werden. Der Gehalt an mindestens einem Korrosionsinhibitor variiert bevorzugt im Bereich von 0,4 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,6 bis 6 Gew.-%.

Die Dispersion enthält auch mindestens ein Umformadditiv. Sie kann mindestens ein Wachs als Umformadditiv enthalten, insbesondere ein Wachs ausgewählt aus der Gruppe von Paraffinen, Polyethylenen und Polypropylenen, insbesondere ein oxidiertes Wachs. Die Dispersion kann u.a. anionisch oder kationisch stabilisiert sein,

- 5 -

weil es dann in der wässerigen Zusammensetzung leicht homogen verteilt gehalten werden kann. Dabei kann der Schmelzpunkt des als Gleitmittel eingesetzten Wachses im Bereich von 40 bis 160 °C liegen, insbesondere im Bereich von 120 bis 150 °C. Der Gehalt an mindestens einem Umformadditiv beträgt vorzugsweise 0,3 bis 10 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,6 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 1 Gew.-%. Der Gehalt der mit der erfindungsgemäßen Dispersion erzeugten Überzüge an Wachs ist wesentlich, um ein leichteres Gleiten beim Umformen zu ermöglichen, das aufgrund der geringeren Kräfte zu fehlerfreien verformten Oberflächen führt. Auf diese Weise werden Risse und Abplatzungen in dieser Beschichtung vermieden 10 15 Fehler und Abplatzungen führen schnell zu starken Korrosionserscheinungen.

Der Dispersion kann als anorganische Verbindung in Partikelform ein feinverteiltes Pulver oder eine Dispersion mit feinkörnigen Partikeln z.B. aus einem Karbonat, Oxid, Silicat oder Sulfat zugesetzt werden. Der Dispersion kann diese anorganische Verbindung in Form von Partikeln in einer Partikelgrößenverteilung im wesentlichen im 15 Bereich von 5 nm bis 300 nm zugesetzt werden, vorzugsweise im Bereich von 6 bis 100 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 7 bis 60 nm, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 8 bis 25 nm. Als anorganische Verbindung in Partikelform können vorzugsweise Partikel auf Basis von Aluminiumoxid, Bariumsulfat, Siliciumdioxid, Silicat, Titanoxid, Zinkoxid oder/und Zirkonoxid zugesetzt werden. Es können aber 20 auch elektrisch leitfähige Partikel wie z.B. auf Basis von beschichteten Pigmenten, Graphit/Ruß, Eisenphosphid, Eisenoxid bzw. Molybdänsulfid zugegeben werden.

Als organisches Lösemittel für die organischen Polymere kann mindestens ein was- 25 sermischarer oder/und wasserlöslicher Alkohol, ein Glykolether, N-Methylpyrrolidon oder/und Wasser verwendet werden. Im Falle der Verwendung eines Lösemittelge- misches empfiehlt sich insbesondere eine Mischung aus mindestens einem langketti- gen Alkohol, wie z.B. Propylenglykol, ein Esteralkohol, ein Glykolether oder/und But- andiol mit Wasser, ansonsten empfiehlt sich die Verwendung allein von Wasser, ins- besondere von vollentsalztem Wasser. Der Gehalt an organischem Lösemittel kann hierbei 0,1 bis 5 Gew.-% betragen, vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-%.

Die Säuregruppen der Kunsthärze können mit Ammoniak oder/und mit Aminen wie z.B. Morpholin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin oder Triethanolamin oder/und mit Alkalimetallhydroxiden wie z.B. Natriumhydroxid stabilisiert werden.

Die wässrige Zusammensetzung kann gegebenenfalls jeweils mindestens ein Biocid, einen Entschäumer oder/und ein Netzmittel enthalten. Die Dispersion kann auch ein Netzmittel - u.U. auf Basis von Polysiloxanen - enthalten. Der Gehalt an einzelnen dieser Stoffe sollte, wenn genutzt, möglichst gering sein. Ihr Gehalt insgesamt sollte 1 Gew.-% nicht überschreiten.

Als Biocid können vorzugsweise Oxan-Derivate, Formaldehyd-Spender oder/und Hydroxy-methyl-ureid verwendet werden. Als Entschäumer können vorzugsweise solche auf Basis von Polysiloxan oder/und von hydrophoben Feststoffen eingesetzt werden.

Die metallische Oberfläche kann im wesentlichen aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan, Zink oder/und aus einer Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan oder/und Zink enthaltenden Legierung oder aus mehreren dieser metallischen Stoffe bestehen.

Die metallische Oberfläche kann gereinigt oder/und verzinkt sein, insbesondere frisch gereinigt oder frisch verzinkt sein, wobei die Verzinkung aus Zink oder aus einer Zink-haltigen Legierung wie z.B. einer Aluminium- oder/und Eisen-haltigen Zinklegierung bestehen kann. Vorzugsweise ist sie schmelzauchlegierungsverzinkt oder elektrolytisch verzinkt oder mit einer Aluminium-Zink-Legierung wie Galfan® oder Galvalume® beschichtet.

Die metallische Oberfläche kann mindestens 80 % Aluminium enthalten und gereinigt, ggf. gebeizt, ggf. anodisiert und ggf. passiviert sein. Das Anodisieren - ggf. nach einem Beizen - kann eine Alternative zum Beizen und Passivieren sein.

Die metallische Oberfläche kann gereinigt und ggf. vorbehandelt werden, insbesondere mit einer Vorbehandlungslösung auf Basis Fluorid, Eisen-Kobalt oder/und Phosphat vorbehandelt werden.

- 7 -

Die metallische Oberfläche kann mit der Dispersion im Walzenauftragsverfahren, durch Benetzen und Abquetschen, durch Fluten oder durch Tauchen in Kontakt gebracht werden, wobei ein Naßfilm ausgebildet wird.

Die metallische Oberfläche kann mit der Dispersion über eine Zeit von 0,001 Sekunden

5 bis zu 30 Minuten, bei der schnellen Beschichtung eines Bandes insbesondere über eine Zeit von 0,001 bis 1 Sekunde und bei der Beschichtung von Teilen 10 Sekunden bis 30 Minuten benetzt werden, vorzugsweise von 1 bis 5 Minuten.

Die metallische Oberfläche kann bei der Beschichtung mit der Dispersion eine Temperatur im Bereich von 5 bis 60 °C aufweisen, vorzugsweise im Bereich von 15 bis 30

10 °C, besonders bevorzugt von 18 bis 25 °C. Die Dispersion kann bei der Beschichtung eine Temperatur im Bereich von 5 bis 60 °C aufweisen, vorzugsweise von 15 bis 30 °C, besonders bevorzugt von 18 bis 25 °C.

Die mit der Dispersion kontaktierte metallische Oberfläche kann durch Umluftwärmeverfahren, induktiv oder/und durch Strahlungswärme getrocknet werden, wobei die

15 flüchtigen Anteile der Dispersion durch Abblasen ggf. entfernt werden können.

Die mit der Dispersion kontaktierte metallische Oberfläche kann bei einer Objekttemperatur im Bereich von Raumtemperatur bis zu 180 °C getrocknet werden, bei schneller Bandbeschichtung und bei Teilen vorzugsweise im Bereich von 50 bis 100 °C, wobei bei Teilen ggf. länger getrocknet werden muß, insbesondere über 10 bis 30

20 Minuten.

Die mit der Dispersion kontaktierte metallische Oberfläche kann, wenn sie weitgehend oder gänzlich wasserfrei getrocknet ist, mit UV-Licht bevorzugt im Bereich von 180 bis 500 nm bestrahlt werden, um die Polymerisationsreaktion zu initiieren bzw. durchzuführen. Vorzugsweise wird die Bestrahlung über 0,005 Sekunden bis 5 Minuten,

25 bei schneller Bandbeschichtung vorzugsweise über 0,005 bis 1 Sekunde, bei Teilen vorzugsweise über 1 Sekunde bis 1 Minute vorgenommen. Die Leistung der UV-Strahler liegt heute vorzugsweise im Bereich von 20 bis 250 W/cm. Bei kompliziert geformten Substraten wie z.B. Formteilen empfiehlt es sich in vielen Fällen, mehrere UV-Strahler und ggf. auch Spiegel zu verwenden, um nicht bestrahlte Parti-

en der organischen Beschichtung zu vermeiden bzw. um die gesamte Beschichtung gleichzeitig auszuhärten zu können.

Die mit der Dispersion kontaktierte metallische Oberfläche kann vor oder vor und während der UV-Härtung physikalisch getrocknet werden. Hierbei ist die physikalische Trocknung vor allem für die Harzbestandteile bedeutsam, die nicht durch UV-Härtung vernetzen können.

5 Es kann eine organische Beschichtung ausgebildet werden, die nach dem Aushärten ein Schichtgewicht im Bereich von 0,2 bis 20 g/cm<sup>2</sup> aufweist, vorzugsweise im Bereich von 0,6 bis 12 g/cm<sup>2</sup>, insbesondere im Bereich von 1 bis 5 g/cm<sup>2</sup>. Bei Beschichtungen mit einem Gehalt an anorganischen Zusätzen wie z.B. Pigmenten ist 10 das Schichtgewicht bei gleichem Schichtvolumen in der Regel deutlich höher als ohne diese Zusätze.

15 Die ausgehärtete organische Beschichtung kann eine Schichtdicke von 0,1 bis 10 µm, vorzugsweise von 0,3 bis 5 µm, besonders bevorzugt von 0,5 bis 3 µm aufweisen.

Die ausgehärtete Beschichtung kann gut lackierbar sein. Die Lackierbarkeit ist jedoch nicht in jedem Fall von vornherein gewährleistet.

20 Die beschichteten Metallteile, Drähte, Bänder oder Bandabschnitte können mit mindestens einer weiteren organischen Beschichtung, insbesondere mit einem Lack wie z.B. einem topcoat, einer Klebstoffschicht, einem Klebstoffträger, einer Folie, einem Schaum oder/und einer Druckschicht beschichtet werden.

25 Das Substrat mit der ausgehärteten Beschichtung kann ggf. geschnitten, umgeformt, mit einem anderen Teil verklebt, geschweißt, gelötet, geclincht, genietet oder anderweitig gefügt werden. Das Löten ist nur auf blanken Substraten möglich, so daß die Beschichtung dazu zumindest teilweise entfernt werden muß. Im Falle des Schweißens empfiehlt es sich, daß die erfindungsgemäße organische Beschichtung eine Schichtdicke von durchschnittlich nicht mehr als 3 µm Dicke aufweist, vorzugsweise von nicht mehr als 1,5 µm Dicke, und ggf. auch einen höheren Anteil an mindestens einer elektrisch leitfähigen Verbindung, insbesondere elektrisch leitfähigen Partikeln

- 9 -

von weniger als 1  $\mu\text{m}$  durchschnittlicher Größe. Der Anteil an mindestens einer elektrisch leitfähigen Verbindung bzw. an elektrisch leitfähigen Partikeln beträgt dann vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt, wobei die Zusammensetzung des Gemisches aus den übrigen

- 5 Bestandteilen bei höheren Anteilen elektrisch leitfähiger Substanz entsprechend angepaßt werden muß. Je dünner die erfindungsgemäße Beschichtung ist, desto geringer können die Anteile an elektrisch leitfähiger Substanz im wässrigen Gemisch sein. Sie können dann u.U. bei Gehalten unter 30 Gew.-%, vorzugsweise unter 18 Gew.-% liegen, bezogen auf den Feststoffgehalt.
- 10 Die erfindungsgemäße Dispersion kann auch weitgehend oder gänzlich frei von Schwermetallen wie Chrom, Kupfer und Nickel benutzt werden. Insbesondere chromfreie Verfahren, bei der kein Chrom absichtlich zugegeben wird, sind bevorzugt. Die erfindungsgemäße Dispersion kann auch frei von organischen Lösemitteln zusammengesetzt sein.
- 15 Bei Bandbeschichtungen kann dieses Verfahren so angewandt werden, daß es nicht auf einer separaten Bandbeschichtungsanlage verwendet werden muß, sondern im Anschluß an z.B. eine Verzinkung auf der gleichen Anlage appliziert werden kann. Dies ist sogar oft ohne Kapazitätsverlust der Anlage möglich.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren bei Applikationsstemperaturen im Bereich von 15 bis 40 °C eingesetzt und vorzugsweise nur bei 40 bis 80 °C getrocknet und UV-gehärtet, da keine Erwärmung der Dispersion bzw. keine stärkere Erwärmung des beschichteten Substrates zur Vernetzung erforderlich ist, so daß entsprechend Energie im Vergleich zur thermischen Aushärtung eingespart werden kann.

- 20
- 25
- 30

Die erfindungsgemäße Beschichtung kann, wenn keine größeren Mengen an Pigmenten bzw. fargebenden Substanzen zugesetzt werden, transparent ausgeführt werden, so daß der optische Eindruck der metallischen Oberfläche weitestgehend beibehalten werden kann. Bei der Beschichtung von metallisch beschichteten Stahlblechen mit dünnen organischen Überzügen wird gewünscht, daß die Gefügestruktur und die Färbung der metallischen Oberfläche sichtbar bleiben, weil dies oft als Gestaltungsmerkmal z.B. bei verzinkten Blechen im Architekturbereich erforderlich ist.

- 10 -

Es war außerdem überraschend, daß das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren zu Überzügen führte, die eine starke Dehnung wie z.B. beim Umformen am konsischen Dorn weitestgehend rißfrei - nämlich ohne nennenswerte Einbuße der Korrosionsbeständigkeit - gestatten.

5 Die erfindungsgemäße Beschichtung mit Dispersionen entsprechend den Beispielen 1 bis 4 erwies sich überraschenderweise im Freibewitterungstest den chromfreien Beschichtungen auf Galvalume® als gleichwertig.

Aufgrund der hohen Korrosionsbeständigkeit ist es nur in manchen Einsatzfällen erforderlich, ggf. auch nur aus Gründen der Farb- oder/und Effektlackierung, die erfindungsgemäße Beschichtung zu überlackieren.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Substrate können als Draht, Drahtwicklung, Drahtgeflecht, Blech, Verkleidung, Abschirmung, Karosserie oder Teil einer Karosserie, Teil eines Fahrzeugs, Anhängers, Wohnmobil oder Flugkörpers, Abdeckung, Gehäuse, Lampe, Leuchte, Ampelement, Möbelstück oder 15 Möbelement, Element eines Haushaltsgeräts, Gestell, Profil, Formteil komplizierter Geometrie, Leitplanken-, Heizkörper- oder Zaunelement, Stoßstange, Teil aus oder mit mindestens einem Rohr oder/und einem Profil, Fenster-, Tür- oder Fahrradrahmen oder als Kleinteil wie z.B. eine Schraube, Mutter, Flansch, Feder oder ein Brillengestell verwendet werden. Die erfindungsgemäße Dispersion kann zur Herstellung 20 einer Beschichtung dienen, die als Primer eingesetzt wird; insbesondere als Gleitprimer oder Schweißprimer.

#### Beispiele

Der Gegenstand der Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

25 Es wurden feuerverzinkte Stahlbleche (Z) und Galvalume®-beschichtete Stahlbleche (AZ) mit der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion der erfindungsgemäßen Beispiele nach alkalischer Reinigung beschichtet. Diese Dispersion wurde durch intensives Mischen (Dissolver) der in der Tabelle 1 angegebenen Komponenten hergestellt.

- 11 -

Tabelle 1: Zusammensetzung der wässrigen UV-härtbaren Dispersionen und Ergebnisse der Untersuchungen an den beschichteten Substraten. Gehaltsangaben in Gew.-%, Korrosionsangaben in Flächen-%.

Beispiel	1	2	3	4
Beschichtung auf Stahl	Z	Z	AZ	AZ
Polyurethandispersion A	85,0	-	-	-
Acryl-Polyurethan-Hybrid	-	70,8	70,8	70,8
Polyethylen-Glykol-Diacrylat	1,6	-	-	-
Polyurethandispersion B	-	8,0	8,0	8,0
Styrol-Acrylat-Copolymer	-	6,0	6,0	6,0
Polyethylenwachsemulsion	2,0	2,0	2,0	2,0
Säureaddukt 4-oxo-4-p-tolylbutyrat, 4-Ethylmorpholin	1,0	1,0	1,0	1,0
Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon, Benzophenon	0,9	0,9	0,9	0,9
Polyethermodifiziertes Polydimethylsiloxan	0,2	0,2	0,2	0,2
zugesetztes VE-Wasser	9,3	11,2	11,2	11,2
Gesamtbindemittelgehalt	31,35	30,58	30,58	30,58
Gesamtwassergehalt	66	67	67	67
Schichtgewicht (g/m <sup>2</sup> )	3,0	3,0	1,5	3,0
Ergebnisse des KFW-Tests nach DIN 50017:				
Flächenkorrosion, 240 h	0 %	< 5 %	< 1 %	< 1 %
konischer Dorn 3,2 bis 38 mm, 240 h	< 5 %	< 5 %	< 5 %	< 5 %
Flächenkorrosion, 1200 h	< 5 %	< 5 %	< 5 %	< 5 %
konischer Dorn 3,2 bis 38 mm, 1200 h	< 5 %	< 5 %	< 20 %	< 20 %
Ergebnisse des Salzsprühtests nach DIN 50021, 24 h:				
Flächenkorrosion	20 %	20 %	< 1 %	< 10 %
Kantenkorrosion	3 mm	3 mm	< 1 mm	< 1 mm
konischer Dorn 3,2 bis 38 mm	20 %	50 %	20 %	10 %

- 12 -

Als Polyurethandispersion A wurde eine wässrige UV-härtende Dispersion mit einer Teilchengröße kleiner 100 nm, mit einem Feststoffgehalt von 35 Gew.-% und mit einem pH-Wert von 7,5 eingesetzt. Als Polyurethandispersion B wurde eine wässrige nicht-UV-härtende Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 35 Gew.-% und mit einem pH-Wert von 8,0 verwendet. Das Acryl-Polyurethan-Hybrid (Copolymer) ist eine wässrige UV-härtende Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% und mit einem pH-Wert von 7,0. Das Polyethylen-Glykol-Diacrylat ist eine wässrige UV-härtende Lösung mit einem Feststoffgehalt von 100 Gew.-% und mit einem Säurewert von 25. Das Styrol-Acrylat-Copolymer ist eine wässrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% und mit einem pH-Wert von 8,0, das die Haftung auf der Substratoberfläche verbessert. Die Polyethylenwachsemulsion hat einen Feststoffgehalt von 50 Gew.-%, einen Schmelzpunkt im Bereich von 62 bis 95 °C und einen pH-Wert von 9,5. Ein Gehalt an dieser Emulsion verbessert die Gleit- und Umformeigenschaften deutlich. Der Korrosionsinhibitor Säureaddukt-4-oxo-4-p-tolylbutyrat-4-Ethylmorpholin als TPA-Amin-Komplex verbessert den Korrosionsschutz und zugleich die Haftung der Polymerbeschichtung auf dem Substrat. Das Gemisch aus Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-keton und Benzophenon dient als Photoinitiator zum Starten der Polymerisation bei der UV-Härtung. Das Netzmittel Polyethermodifiziertes Polydimethylsiloxan verbessert die Oberflächenbenetzbarkeit und damit die Haftung auf der Substratoberfläche. Ein Zusatz von vollentsalztem Wasser dient zur Einstellung des Festkörpergehaltes und der Viskosität.

Es wurden Beschichtungen bei Raumtemperatur durch Aufwalzen und Aufrocknen aufgebracht, die eine Schichtdicke etwa im Bereich von etwa 1,2 bis 3,5 µm aufweisen. Die beschichteten Substrate wurden bei etwa 50 bis 90 °C im Umluftofen getrocknet und wurden anschließend im Durchlauf mit UV-C-Licht einer Quecksilberlampe von 160 W/cm bestrahlt. Innerhalb von zwei Sekunden erfolgte eine nahezu vollständige Polymerisation.

Die Ergebnisse des Kondenswasserprüfclimatests nach DIN 50017 KFW über 240 h zeigen eine ausreichende bis gute Haftfestigkeit, die jedoch durch Zusatz eines höheren Gehaltes an Korrosionsinhibitor(en) noch deutlich weiter gesteigert werden kann. Die Ergebnisse des Salzsprühtests nach DIN 50021 über 24 h sind für ein chromfreies System ausreichend und können ebenfalls durch Zusatz eines höheren

- 13 -

Gehaltes an Korrosionsinhibitor(en) noch deutlich weiter gesteigert werden. Die Ergebnisse des Salzsprühtests haben sich auch hier wieder als nicht ausreichend repräsentativ erwiesen. Bei dem Dornbiegetest nach DIN ISO 6860 wurde die Testfläche nicht angerissen.

5 Es war überraschend, daß die erfindungsgemäßen Beschichtungen im Dauereinsatz über 12 Monate bei einem Freibewitterungstest nach VDA 621-414 nur eine Korrosionsanfälligkeit auf Galvalume® von < 1 % und auf feuerverzinktem Stahl von < 20 % korroderter Fläche zeigten. Damit erwies sich die erfindungsgemäße Beschichtung mit Dispersionen entsprechend den Beispielen 1 bis 4 im Freibewitterungstest den  
10 chromfreien Beschichtungen auf Galvalume® überraschenderweise als gleichwertig.

Eine weitere Verbesserung des Korrosionsschutzes und der Haftfestigkeit lässt sich durch eine Erhöhung des Gehalts an Korrosionsinhibitoren erzielen, z.B. durch einen Zusatz an mindestens einem Korrosionsinhibitor mit einem Gesamtgehalt bis 15 Gew.-%, insbesondere als Mischung aus mehreren organischen oder/und anorganischen Korrosionsinhibitoren. Bevorzugte Korrosionsinhibitoren sind TPA-Amin-Komplexe, Kieselsäure in Form von Nanopartikeln, Phosphate bzw. Karbonate auf Basis von Titan oder Zirkon.

Es gelang, mit der erfindungsgemäßen Dispersion Beschichtungen zu erzeugen, die genügen, als alleinige sehr dünne (1 bis 4 µm) Beschichtung auf der metallischen  
20 Oberfläche als dauerhafter Schutz aufgebracht zu werden. Daher ist das erfindungsgemäße chromfreie Verfahren außerordentlich kostengünstig im Vergleich zu anderen chromfreien Beschichtungsverfahren, die üblicherweise Lackschichtdicken im Bereich von über 20 bis 150 µm erfordern und insbesondere einen mehrschichtigen Lackaufbau erfordern.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen durch Benetzen dieser Oberfläche mit einer wässrigen Dispersion, die neben Wasser mindestens ein UV-vernetzbares wasserlösliches oder/und wasserdispergierbares Harz, mindestens ein Wachs als Umformadditiv, mindestens einen Photoinitiator und mindestens einen Korrosionsinhibitor enthält, wobei die Beschichtung nach dem Ausbilden auf der metallischen Oberfläche getrocknet und ausgehärtet wird, dadurch gekennzeichnet, daß eine Beschichtung ausgebildet wird, die ausgehärtet eine Schichtdicke bis 10 µm aufweist und die an einer bei einem Dornbiegetest nach DIN ISO 6860 - jedoch ohne die Testfläche anzureißen - mit einem Dorn von 3,2 mm bis 38 mm Durchmesser umgeformten Testfläche keine Korrosionserscheinungen > 5 % bei einem unmittelbar nachfolgenden Kondenswasserprüfklimatest nach DIN 50017 KFW über 240 h ergibt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion ein Harz oder ein Gemisch von Harzen ausgewählt aus der Gruppe von Derivaten auf der Basis von Acrylat, Epoxid, Phenol, Polyethylen, Polyurethan, Polyester und Styrol enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion mindestens einen Photoinitiator ausgewählt aus der Gruppe von Acetophenon, Anthrachinon, Benzoin, Benzophenon, 1-Benzoylcyclohexanol, Phenylketon, Thioxanthon und deren Derivaten bzw. mindestens eine phosphororganische Verbindung wie z.B. ein Acylphosphinoxid enthält.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion mindestens einen Korrosionsinhibitor ausgewählt aus der Gruppe von metallorganischen Verbindungen, beschichteten oder nichtbeschichteten anorganischen Pigmenten, Aluminiumphosphaten, Zinkphosphaten, Zinksalzen der Aminocarboxylate, der 5-Nitro-Isophthalsäure oder Cyansäure, polymeren Aminosalzen mit Fettsäuren, Metallsalzen der Dodecyl-Naphthalinsulfonsäure, Amino- und Übergangsmetallkomplexen der Toluolpropionsäure, Silanen und 2-Mercapto-Benzothiazolyl-Bernsteinsäure bzw. deren Aminosalzen enthält.

- 15 -

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion mindestens ein Umformadditiv enthält.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion mindestens ein Wachs als Umformadditiv enthält, insbesondere ein Wachs ausgewählt aus der Gruppe von Paraffinen, Polyethylenen und Po-

5 lypropylenen verwendet wird, insbesondere ein oxidiertes Wachs.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzpunkt des als Gleitmittel eingesetzten Wachs im Bereich von 40 bis 160 °C liegt.

10 8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion ein Netzmittel - u.U. auf Basis von Polysiloxanen - enthält.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Dispersion als anorganische Verbindung in Partikelform ein feinverteiltes Pulver oder eine Dispersion mit feinkörnigen Partikeln z.B. aus einem Carbonat, 15 Oxid, Silicat oder Sulfat zugesetzt wird.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische Verbindung in Partikelform Partikel in einer Partikelgrößenverteilung im wesentlichen im Bereich von 5 nm bis 300 nm zugesetzt werden.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, 20 daß als anorganische Verbindung in Partikelform Partikel auf Basis von Aluminiumoxid, Bariumsulfat, Siliciumdioxid, Silicat, Titanoxid, Zinkoxid oder/und Zirkonoxid zugesetzt wird.

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, 25 daß als organisches Lösemittel für die organischen Polymere mindestens ein wassermischbarer oder/und wasserlöslicher Alkohol, ein Glykolether, N-Methylpyrrolidon oder/und Wasser verwendet wird.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an organischem Lösemittel 0,1 bis 5 Gew.-% beträgt.

- 16 -

14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuregruppen der Kunstharze mit Ammoniak, mit Aminen wie z.B. Morphin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin oder Triethanolamin oder/und mit Alkalimetallhydroxiden wie z.B. Natriumhydroxid stabilisiert sind.
- 5 15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Zusammensetzung mindestens eine elektrisch leitfähige Verbindung enthält wie z.B. ein elektrisch leitfähiges Polymer oder wie elektrisch leitfähige anorganische Partikel, insbesondere solche von weniger als 1 µm durchschnittlicher Größe.
- 10 16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Zusammensetzung gegebenenfalls jeweils mindestens ein Biozid, einen Entschäumer, oder/und ein Netzmittel enthält.
- 15 17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Oberfläche im wesentlichen aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan, Zink oder/und aus einer Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan oder/und Zink enthaltenden Legierung oder aus mehreren dieser metallischen Stoffe besteht.
- 20 18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Oberfläche gereinigt oder/und verzinkt ist, insbesondere frisch gereinigt oder frisch verzinkt ist, wobei die Verzinkung aus Zink oder aus einer Zink-haltigen Legierung bestehen kann.
19. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Oberfläche mindestens 80 % Aluminium enthält und gereinigt, ggf. gebeizt, ggf. anodisiert und ggf. passiviert ist.
- 25 20. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Oberfläche gereinigt und ggf. vorbehandelt wird, insbesondere mit einer Vorbehandlungslösung auf Basis Fluorid, Eisen-Kobalt oder/und Phosphat vorbehandelt wird.

- 17 -

21. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Oberfläche mit der Dispersion im Walzenauftragsverfahren, durch Benetzen und Abquetschen, durch Fluten oder durch Tauchen in Kontakt gebracht und ein Naßfilm ausgebildet wird.

5 22. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Oberfläche mit der Dispersion über eine Zeit von 0,001 Sekunden bis zu 30 Minuten, bei der schnellen Beschichtung eines Bandes insbesondere über eine Zeit von 0,001 bis 1 Sekunde und bei der Beschichtung von Teilen 10 Sekunden bis 30 Minuten benetzt wird.

10 23. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Oberfläche bei der Beschichtung mit der Dispersion eine Temperatur im Bereich von 5 bis 60 °C aufweist.

15 24. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion bei der Beschichtung eine Temperatur im Bereich von 5 bis 60 °C aufweist.

25. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Dispersion kontaktierte metallische Oberfläche durch Umluftwärmeverfahren, induktiv oder/und durch Strahlungswärme getrocknet wird, wobei die flüchtigen Anteile der Dispersion durch Abblasen ggf. entfernt werden.

20 26. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Dispersion kontaktierte metallische Oberfläche bei einer Objekttemperatur im Bereich von Raumtemperatur bis zu 180 °C getrocknet wird.

25 27. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Dispersion kontaktierte metallische Oberfläche, wenn sie weitgehend oder gänzlich wasserfrei getrocknet ist, mit UV-Licht bevorzugt im Bereich von 180 bis 500 nm bestrahlt wird, um die Polymerisationsreaktion zu initiieren bzw. durchzuführen.

28. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Dispersion kontaktierte metallische Oberfläche vor oder vor und während der UV-Härtung physikalisch getrocknet wird.

29. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine organische Beschichtung ausgebildet wird, die nach dem Aushärten ein Schichtgewicht im Bereich von 0,2 bis 20 g/cm<sup>2</sup> beträgt, insbesondere im Bereich von 1 bis 5 g/cm<sup>2</sup>.

30. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ausgehärtete organische Beschichtung eine Schichtdicke von 0,1 bis zu 10 µm aufweist.

31. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ausgehärtete Schicht eine ausreichende Griffestigkeit aufweist, insbesondere eine Pendelhärte nach Persos im Bereich von 30 bis 550 s aufweist.

32. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ausgehärtete Beschichtung lackierbar ist.

33. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die beschichteten Metallteile, Drähte, Bänder oder Bandabschnitte mit mindestens einer weiteren organischen Beschichtung, insbesondere einem Lack wie z.B. einem topcoat, einer Klebstoffschicht, einem Klebstoffträger, einer Folie, einem Schaum oder/und einer Druckschicht beschichtet wird.

34. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat mit der ausgehärteten Beschichtung ggf. geschnitten, umgeformt, mit einem anderen Teil verklebt, geschweißt, gelötet, geclincht, genietet oder anderweitig gefügt wird.

35. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche beschichteten Substrate als Draht, Drahtwicklung, Drahtgeflecht, Blech, Verkleidung, Abschirmung, Karosserie oder Teil einer Karosserie, Teil eines Fahrzeugs, Anhängers, Wohnmobil oder Flugkörpers, Abdeckung, Gehäuse, Lampe, Leuchte, Ampelement, Möbelstück oder Möbelement, Element eines

- 19 -

Haushaltsgeräts, Gestell, Profil, Formteil komplizierter Geometrie, Leitplanken-, Heizkörper- oder Zaunelement, Stoßstange, Teil aus oder mit mindestens einem Rohr oder/und einem Profil, Fenster-, Tür- oder Fahrradrahmen oder als Kleinteil wie z.B. eine Schraube, Mutter, Flansch, Feder oder ein Brillengestell.

5 36. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 34 hergestellten Beschichtung als Primer, insbesondere als Gleitprimer oder Schweißprimer.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. März 2002 (28.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/24820 A3**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C09D 5/08**

CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/11034**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. September 2001 (25.09.2001)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
100 47 686.4 25. September 2000 (25.09.2000) DE  
101 46 446.0 20. September 2001 (20.09.2001) DE

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist: Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CHEMETALL GMBH [DE/DE]; Trakehner Str. 3, 60487 Frankfurt (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: **27. Juni 2002**

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAURUS, Norbert [DE/DE]; Kurt-Schumacher-Str. 37, 63225 Langen (DE).

(74) Anwälte: UPPENA, Franz usw.; Dynamit Nobel Aktiengesellschaft. Patente, Marken & Lizenzen, 53839 Troisdorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** METHOD FOR COATING METALLIC SURFACES AND USE OF SUBSTRATES COATED IN SUCH A WAY OR COATINGS PRODUCED IN SUCH A WAY

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG VON METALLISCHEN OBERFLÄCHEN UND VERWENDUNG DER DERART BESCHICHTETEN SUBSTRATE BZW. DER DERART HERGESTELLTEN BESCHICHTUNGEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for coating metallic surfaces by wetting one such surface with an aqueous dispersion containing, in addition to water, at least one UV-cross-linkable, water-soluble and/or water-dispersible resin, at least one wax as a deforming additive, at least one photoinitiator and at least one corrosion inhibitor. The coating is dried and hardened after being formed on the metallic surface. The invention is characterised in that the coating that is formed is up to 10 µm thick when hard, and in that during a condensation water test according to DIN 50017 KFW carried out directly after over 240 hours, said coating shows no signs of corrosion > 5 % on a test surface having been deformed by a mandrel with a diameter of 3.2 mm to 38 mm during a mandrel bending test according to DIN ISO 6860 without cracking the test surface.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen durch Benetzen dieser Oberfläche mit einer wässrigen Dispersion, die neben Wasser mindestens ein UV-vernetzbares wasserlösliches oder/und wasserdispersierbares Harz, mindestens ein Wachs als Umformadditiv, mindestens einen Photoinitiator und mindestens einen Korrosionsinhibitor enthält, wobei die Beschichtung nach dem Ausbilden auf der metallischen Oberfläche getrocknet und ausgehärtet wird und dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Beschichtung ausgebildet wird, die ausgehärtet eine Schichtdicke bis 10 µm aufweist und die an einer bei einem Dornbiegetest nach DIN ISO 6860 - jedoch ohne die Testfläche anzureißen - mit einem Dorn von 3.2 mm bis 38 mm Durchmesser umgeformten Testfläche keine Korrosionserscheinungen > 5 % bei einem unmittelbar nachfolgenden Kondenswasserprüfklimatest nach DIN 50017 KFW über 240 h ergibt.

**WO 02/24820 A3**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/EP 01/11034

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C09D5/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>EP 0 344 717 A (KAWASAKI STEEL CO) 6 December 1989 (1989-12-06)</p> <p>page 4, line 12-58 page 12, line 18-22; claim 1</p> <p>-----</p>	<p>1-7, 9-11,13, 18, 20-27, 30,32-36</p>
Y	<p>EP 0 175 035 A (SUMITOMO METAL IND ;NIPPON PAINT CO LTD (JP)) 26 March 1986 (1986-03-26)</p> <p>page 6, line 7-31 page 7, line 1-5 page 15, line 31 -page 16, line 11</p> <p>----- -/-</p>	<p>1-7, 9-11,13, 18, 20-27, 30,32-36</p>

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 April 2002

Date of mailing of the international search report

24/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Girard, Y

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/11034

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 640 938 A (ROEMER MANFRED ET AL) 3 February 1987 (1987-02-03) column 1, line 55-66 column 6, paragraph 3 column 6, line 45-50 column 6, line 60-68 -----	1,35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/11034

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0344717	A 06-12-1989	JP JP JP AU AU CA DE DE EP KR US JP	1301332 A 2511497 B2 1301333 A 606804 B2 3591389 A 1328582 A1 68911991 D1 68911991 T2 0344717 A2 9109984 B1 5061575 A 2043040 A	05-12-1989 26-06-1996 05-12-1989 14-02-1991 19-07-1990 19-04-1994 17-02-1994 21-04-1994 06-12-1989 09-12-1991 29-10-1991 13-02-1990
EP 0175035	A 26-03-1986	EP DE US	0175035 A1 3478461 D1 5069929 A	26-03-1986 06-07-1989 03-12-1991
US 4640938	A 03-02-1987	DE AT BR DK EP ES ES JP NO	3339485 A1 22912 T 8405544 A 517184 A 0143903 A1 537201 D0 8603914 A1 60112801 A 844299 A	15-05-1985 15-11-1986 10-09-1985 01-05-1985 12-06-1985 01-01-1986 16-05-1986 19-06-1985 02-05-1985

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 01/11034

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09D5/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 344 717 A (KAWASAKI STEEL CO) 6. Dezember 1989 (1989-12-06)  Seite 4, Zeile 12-58 Seite 12, Zeile 18-22; Anspruch 1 ---	1-7, 9-11,13, 18, 20-27, 30,32-36
Y	EP 0 175 035 A (SUMITOMO METAL IND ;NIPPON PAINT CO LTD (JP)) 26. März 1986 (1986-03-26)  Seite 6, Zeile 7-31 Seite 7, Zeile 1-5 Seite 15, Zeile 31 -Seite 16, Zeile 11 ---	1-7, 9-11,13, 18, 20-27, 30,32-36 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*g\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
15. April 2002	24/04/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Girard, Y
---	--

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internat'ales Aktenzeichen

PCT/EP 01/11034

**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 640 938 A (ROEMER MANFRED ET AL) 3. Februar 1987 (1987-02-03) Spalte 1, Zeile 55-66 Spalte 6, Absatz 3 Spalte 6, Zeile 45-50 Spalte 6, Zeile 60-68 -----	1, 35

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat'les Aktenzeichen

PCT/EP 01/11034

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0344717	A	06-12-1989		JP 1301332 A JP 2511497 B2 JP 1301333 A AU 606804 B2 AU 3591389 A CA 1328582 A1 DE 68911991 D1 DE 68911991 T2 EP 0344717 A2 KR 9109984 B1 US 5061575 A JP 2043040 A	05-12-1989 26-06-1996 05-12-1989 14-02-1991 19-07-1990 19-04-1994 17-02-1994 21-04-1994 06-12-1989 09-12-1991 29-10-1991 13-02-1990
EP 0175035	A	26-03-1986		EP 0175035 A1 DE 3478461 D1 US 5069929 A	26-03-1986 06-07-1989 03-12-1991
US 4640938	A	03-02-1987		DE 3339485 A1 AT 22912 T BR 8405544 A DK 517184 A EP 0143903 A1 ES 537201 D0 ES 8603914 A1 JP 60112801 A NO 844299 A	15-05-1985 15-11-1986 10-09-1985 01-05-1985 12-06-1985 01-01-1986 16-05-1986 19-06-1985 02-05-1985

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

**BERICHTIGTE FASSUNG**

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. März 2002 (28.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/024820 A3**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C09D 5/08** (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/11034**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. September 2001 (25.09.2001)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
100 47 686.4 25. September 2000 (25.09.2000) DE  
101 46 446.0 20. September 2001 (20.09.2001) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **CHEMETALL GMBH [DE/DE]**; Trakehner Str. 3, 60487 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **MAURUS, Norbert** [DE/DE]; Kurt-Schumacher-Str. 37, 63225 Langen (DE).

(74) Anwälte: **UPPENA, Franz usw.; Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patente, Marken & Lizenzen, 53839 Troisdorf (DE).**

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(88) Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationales Recherchenberichts: **27. Juni 2002**

(48) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten Fassung: **25. Juli 2002**

(15) Informationen zur Berichtigung:  
siehe PCT Gazette Nr. 30/2002 vom 25. Juli 2002, Section II

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*

(54) Title: METHOD FOR COATING METALLIC SURFACES AND USE OF SUBSTRATES COATED IN SUCH A WAY OR COATINGS PRODUCED IN SUCH A WAY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG VON METALLISCHEN OBERFLÄCHEN UND VERWENDUNG DER DERART BESCHICHTETEN SUBSTRATE BZW. DER DERART HERGESTELLTEN BESCHICHTUNGEN

**A3**  
**WO 02/024820 A3**  
(57) Abstract: The invention relates to a method for coating metallic surfaces by wetting one such surface with an aqueous dispersion containing, in addition to water, at least one UV-cross-linkable, water-soluble and/or water-dispersible resin, at least one wax as a deforming additive, at least one photoinitiator and at least one corrosion inhibitor. The coating is dried and hardened after being formed on the metallic surface. The invention is characterised in that the coating that is formed is up to 10 µm thick when hard, and in that during a condensation water test according to DIN 50017 KFW carried out directly after over 240 hours, said coating shows no signs of corrosion > 5 % on a test surface having been deformed by a mandrel with a diameter of 3.2 mm to 38 mm during a mandrel bending test according to DIN ISO 6860 without cracking the test surface.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen durch Benetzen dieser Oberfläche mit einer wässrigen Dispersion, die neben Wasser mindestens ein UV-vernetzbares wasserlösliches oder/und wasserdispersierbares Harz, mindestens ein Wachs als Umformadditiv, mindestens einen Photoinitiator und mindestens einen Korrosionsinhibitor enthält, wobei die Beschichtung nach dem Ausbilden auf der metallischen Oberfläche getrocknet und ausgehärtet wird und dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Beschichtung ausgebildet wird, die ausgehärtet eine Schichtdicke bis 10 µm aufweist und die an einer bei einem Dornbiegetest nach DIN ISO 6860 - jedoch ohne die Testfläche anzureißen - mit einem Dorn von 3.2 mm bis 38 mm Durchmesser umgeformten Testfläche keine Korrosionserscheinungen > 5 % bei einem unmittelbar nachfolgenden Kondenswasserprüfklimatest nach DIN 50017 KFW über 240 h ergibt.



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*